

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分 闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启(5215)

2015~2018年我国PM_{2.5}健康损害价值的动态评估 李惠娟, 周德群, 魏永杰(5225)

2011~2017年中国PM_{2.5}多尺度时空分异特征分析 杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮(5236)

关中地区PM_{2.5}时空演化及人口暴露风险 黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨(5245)

中原城市冬季两次重污染形成机制及来源 贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉(5256)

西北工业城市冬季PM_{2.5}污染特征及理化性质 杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽(5267)

基于PMF模型的PM_{2.5}中金属元素污染及来源的区域特征分析 邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏(5276)

重庆主城大气降尘中重金属污染特征及评价 张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达(5288)

鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析 孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞锋, 许彩琴(5295)

杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性 景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽(5306)

成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析 徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏(5316)

石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析 王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷(5325)

厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析 吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕(5336)

建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单 梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国(5345)

我国西北工业城市大气多氯联苯来源及健康风险 毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民(5352)

基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征 黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏(5362)

新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析 卓海华, 姜保锋, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静(5371)

三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征 钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠(5381)

衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价 张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮(5389)

宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征 崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌(5400)

梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析 江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀(5410)

汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子 赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发(5419)

山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 王世亮, 曹雪雅(5428)

太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析 吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建(5438)

岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕(5448)

澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素 孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生(5458)

白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性 申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升(5470)

生物质粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响 王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠(5480)

Bi₂MoO₆/Bi₂S₃异质结构催化降解四环素-铜复合物 黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍(5488)

超滤膜负载UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制 尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭(5500)

低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试 廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳(5509)

盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响 高京, 张少华, 王锐, 金鹏康(5518)

限NH₄⁺和限NO₂⁻厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征 宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(5527)

厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性 闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送(5535)

二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能 毕薇薇, 阮书瑜, 陈吴傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖(5544)

中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析 赵靛, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫(5552)

我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术 窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明(5562)

晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明(5571)

广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价 叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章(5579)

胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果 王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊(5589)

毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能 赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩(5600)

大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解 杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5609)

1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性 韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍(5617)

铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征 贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏(5628)

生物质炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响 崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰(5636)

废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响 侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余姗, 杨林章(5648)

基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣驥(5656)

氮肥和秸秆还田方式对麦玉米轮作土壤N₂O排放的影响 许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪(5668)

《环境科学》第41卷(2020年)总目录 (5677)

《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)

生物质粒径对负载 MgO 生物炭吸附水体中磷的影响

王鹏飞¹, 鄧蒙蒙², 储昭升^{1*}, 崔冠楠³

(1. 中国环境科学研究院, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 3. 北京工商大学轻工科学技术学院, 北京 100048)

摘要: 为研究生物质粒径对负载 MgO 芦苇生物炭 (MBC) 去除水体中磷的速率和能力的影 响, 以 0~0.5、1~2 和 6~8 mm 这 3 种不同粒径的芦苇颗粒为原料、MgCl₂ 为改性剂制备 MBC, 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电 子显微镜 (SEM) 等对 MBC 表征, 开展 MBC 吸附溶液中磷酸盐 (PO₄³⁻-P) 动力学和等温线实验以及实验数据模型拟合. 结果表 明, MBC 对溶液中 PO₄³⁻-P 的吸附速率随生物质粒径增大而增大, 0~0.5、1~2 和 6~8 mm 芦苇颗粒制备的 MBC 对 PO₄³⁻-P 的 吸附量在 2 h 内分别达到平衡吸附量的 15.4%、25.8% 和 80.8%, 而生物质粒径对 MBC 的 PO₄³⁻-P 最大吸附量 (249.0~254.7 mg·g⁻¹) 无明显影响. 6~8 mm 芦苇颗粒制备的 MBC 保留了较完整的芦苇细胞壁结构, 且含有丰富的微孔和中孔, 形成多层 次、规则的、连通性好的孔隙结构. 0~0.5 mm 和 1~2 mm 芦苇颗粒制备的 MBC 孔隙结构较差, 孔隙连通性受损, 影响了磷酸 根离子在 MBC 内部的扩散速率, 限制了对磷的吸附速率. 因此, 以人工湿地收割的废弃植物芦苇为原料制备 MBC 用于去除水 体中磷时, 将芦苇破碎至 6~8 mm 即可, 过度破碎会破坏 MBC 的孔隙结构, 减小 MBC 对磷的去除速率.

关键词: 芦苇; 生物质粒径; MgO; 生物炭; 吸附; 磷

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5480-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005063

Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar

WANG Peng-fei¹, ZHI Meng-meng², CHU Zhao-sheng^{1*}, CUI Guan-nan³

(1. National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, State Environment Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: To study the effect of biomass particle size on the rate and ability of phosphorus removal from aqueous solution by MgO-loaded *Phragmites australis* biochar (MBC), MBC was prepared using 0.0-0.5, 1.0-2.0, and 6.0-8.0 mm *Phragmites australis* particles as the feedstock and MgCl₂ as the modification material. The MBC was characterized using FTIR, XRD, and SEM techniques. Kinetic and isotherm experiments of phosphate (PO₄³⁻-P) adsorption from aqueous solution by the MBC were conducted, and the experimental data were fitted with various kinetic and isotherm models. The results showed that the adsorption rate of PO₄³⁻-P by the MBC increased with the increase in biomass particle size. The amount of PO₄³⁻-P adsorbed by the MBC prepared from 0.0-0.5, 1.0-2.0, and 6.0-8.0 mm particles reached 15.4%, 25.8%, and 80.8%, respectively, within 2 h. The biomass particle size did not affect the maximum PO₄³⁻-P adsorption capacity (249.0-254.7 mg·g⁻¹) of the MBC. MBC prepared from the 6-8 mm particles retained the complete cell wall structure of the *Phragmites australis*, and a large number of micropores and mesopores were generated during pyrolysis, thereby forming a hierarchical, regular, and well-connected pore structure. MBC prepared from the 0.0-0.5 mm and 1.0-2.0 mm particles had inferior pore structures with inferior pore connectivity, which affected the diffusion rate of PO₄³⁻ ions inside the MBC and limited the PO₄³⁻-P adsorption rate. Therefore, when using waste *Phragmites australis* harvested from a constructed wetland to produce MBC and remove phosphorus from water, the *Phragmites australis* should be crushed into 6-8 mm particles. Over-crushing deteriorates the pore structure of the produced MBC and reduces the removal rate of phosphorus by the MBC.

Key words: *Phragmites australis*; biomass particle size; MgO; biochar; adsorption; phosphorus

水体富营养化是全球普遍面临的生态环境问题之一, 解决水体富营养化问题, 磷的去除是关键^[1]. 生物炭是生物质在厌氧或缺氧条件下高温热解而成的富碳固体, 具有巨大的比表面积、丰富的孔隙结构及大量的官能团. 在生物炭表面负载 MgO 等金属氧化物制成的改性生物炭, 对水中磷具有较高的吸附能力, 是一种重要且高效的去除水中磷的新兴材料^[2-5].

生物质原材料和制备条件如最高热解温度、升

温速率和生物质粒径等因素影响生物炭的产率和理化特征进而影响生物炭对磷的吸附性能^[6]. 如当升

收稿日期: 2020-05-08; 修订日期: 2020-08-10

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07206-003); 北京工商大学科技创新服务能力建设-基本科研业务费-青年教师科研能力提升计划项目 (PXM2018_014213_000033)

作者简介: 王鹏飞 (1987~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染治理, E-mail: wangpf01@ craes. org. cn

* 通信作者, E-mail: chuzs@ craes. org. cn

温速率从 $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,以海带为原料制备的负载铝氧化物 (AlOOH 和 Al_2O_3) 生物炭的比表面积和总孔容减小了 90% 以上,对磷的最大吸附量减小了 67%^[7]. 生物质粒径影响热解过程中生物质颗粒内部热传递速率以及热解产生的挥发性产物与固体颗粒的接触时间,从而影响生物炭的产率与理化特征^[8,9]. 有研究表明,随生物质粒径增大,生物炭产率升高,生物炭灰分含量、C、H、O 和 N 元素含量、比表面积与孔隙结构、pH 及表面官能团均发生变化^[9-12]. 如当苹果木和玉米秸秆两种生物质原料粒径从 0.25 mm 增加到 1.5 mm 时,生成的生物炭比表面积减小了 11.1%~52.1%^[10]. 当稻壳颗粒粒径从 <0.74 mm 增加到 0.355~2.0 mm 时,代表生物炭芳香性与碳化程度的 H/C 元素量比 (mol/mol) 以及代表生物炭极性的 O/C 和 (O+N)/C 元素量比均增大,生物炭芳香性减弱而极性增强^[11]. 生物炭理化特征是决定其吸附性能的重要因素,因此,改变生物质粒径会对生物炭磷吸附性能造成影响. 然而,有关生物质粒径对负载金属氧化物改性生物炭对水中磷的吸附性能的影响却鲜见报道.

本研究选用典型湿地植物芦苇为原料,采用不同粒径的芦苇颗粒制备负载 MgO 生物炭 (MgO-loaded *Phragmites australis* biochars, MBC) 以及作为对照的未改性生物炭 (BC),分析生物质粒径对 BC 和 MBC 理化性质及其对水中磷酸盐的吸附性能的影响,以期对生物炭材料去除水体中磷以及湿地植物再利用提供理论基础与数据支持.

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

芦苇采自云南省洱海湖滨湿地,挑选芦苇秆部,用去离子水冲洗干净,在烘箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 h,破碎成 3 种不同粒径 (0~0.5、1~2 和 6~8 mm) 的碎段,以 Mg: 生物质质量比为 0.12 的比例在 250 mL 锥形瓶中加入分析纯 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和芦苇碎段,加入 200 mL 去离子水,在恒温水浴摇床 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 振荡 24 h,将混合物转移至培养皿中,在烘箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重. 将烘干后的混合物装入坩埚,置于真空管式炉 (中国杭州卓驰仪器有限公司, GSL 1200X-KQ-LT) 中,以 $0.4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率通 30 min N_2 排除空气,保持 N_2 流速不变,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温 2 h 后冷却至室温. 将制得的生物炭 (MBC) 研磨过 100 目筛,装入密封袋置于干燥器内备用. 另取 3 份不同粒径的芦苇碎段直接热解,制成未改性生物炭 (BC). 共制得 6 种生物炭,0~0.5、1~2 和 6~8 mm 颗粒制成的 BC 分别简称为 BC-S、

BC-M 和 BC-L,0~0.5、1~2 和 6~8 mm 颗粒制成的 MBC 分别简称为 MBC-S、MBC-M 和 MBC-L.

1.2 吸附实验

通过批量摇床实验研究 6 种生物炭对正磷酸盐的吸附动力学及热力学. 用分析纯 KH_2PO_4 和去离子水配制正磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 质量浓度为 20~1 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的系列溶液, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度采用钼锑抗分光光度法,用紫外分光光度计 (日本 Shimadzu UV-1700) 在波长 700 nm 处测定.

1.2.1 吸附动力学

分别称取各生物炭 1.0 g 于 1 L 锥形瓶中,加入 500 mL $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.0 的 KH_2PO_4 溶液,用封口膜密封,在摇床内 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 72 h,在 0.5、1、1.5、2、3、4、6、8、12、24、48 和 72 h 时取样,将水样静置 5 min,用 pH 计 (瑞士 Mettler Toledo Delta 320) 测上清液 pH,上清液用 0.45 μm 混合纤维素膜过滤,测滤液中磷质量浓度. 每个实验做两组平行.

为研究生物炭对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附机制,用准一级 [式(1)]、准二级 [式(2)]、 n 级 [式(3)]、Elovich [式(4)] 及颗粒内扩散 [式(5)] 动力学模型^[13,14] 对动力学曲线进行拟合:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$Q_t = k_2 Q_e^2 t / (1 + k_2 Q_e t) \quad (2)$$

$$Q_t = Q_e - Q_e [1 + Q_e^{n-1} + k_n t (n-1)]^{1/(1-n)} \quad (3)$$

$$Q_t = 1/\beta \cdot \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (4)$$

$$Q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (5)$$

式中, Q_t 和 Q_e 表示吸附时间为 t 和吸附平衡时 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 、 k_2 和 k_n 分别表示准一级、准二级和 n 级动力学速率常数,单位分别为 h^{-1} 、 $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $\text{g}^{n-1}\cdot(\text{mg}^{n-1}\cdot\text{h})^{-1}$, α 表示初始吸附速率 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$], β 表示吸附常数 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$), k_i 表示颗粒内扩散系数 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}$], C 为常数.

1.2.2 吸附等温线

分别称取 0.08 g 各生物炭于 50 mL 离心管中,加入 40 mL $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 100、200、300、400、500、600、800、1 000、1 200 和 1 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7.0 的 KH_2PO_4 溶液,旋盖密封,在摇床内 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 24 h 后取出,静置 5 min,测上清液 pH,用 0.45 μm 混合纤维素膜过滤,测滤液中磷质量浓度. 每个实验做两组平行.

用 Langmuir [式(6)]、Freundlich [式(7)]、Langmuir-Freundlich [式(8)] 和 Temkin [式(9)] 等温吸附模型^[15] 对实验数据进行拟合.

$$Q_e = K_L Q_m c_e / (1 + K_L c_e) \quad (6)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

$$Q_e = K Q_m c_e^{1/n} / (1 + K c_e^{1/n}) \quad (8)$$

$$Q_e = RT/b \cdot \ln(Ac_e) \quad (9)$$

式中, Q_e 和 Q_m 分别表示平衡吸附量和最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 表示实验平衡时溶液中磷质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_L 、 K_F 和 K 分别表示 Langmuir、Freundlich 和 Langmuir-Freundlich 吸附热力学常数, 单位分别为 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、 $\text{L}^{1/n} \cdot (\text{mg}^{1/n-1} \cdot \text{g})^{-1}$ 和 $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{-1/n}$, $1/n$ 是一个反映吸附剂表面和吸附质反应强度的相关系数, A ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 和 b 表示 Temkin 常数, R 表示气体常数 [$8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 表示吸附时溶液温度 (K).

1.3 生物炭表征

用元素分析仪(德国 Elementar vario ELcube)测定生物炭中 C、N 和 H 元素含量. 将样品放置在马弗炉中 750°C 灼烧 6 h 后取出, 放在干燥器中冷却 1 h 后称重, 继续灼烧样品 1 h, 冷却称重, 直至样品重量误差在 0.0005 g 以内, 以此测定生物炭中灰分含量^[16]. 生物炭总质量减去灰分及 C、H 和 N 元素含量近似为样品中 O 元素含量^[17]. 用文献^[18]中的方法测量生物炭的等电点 (pH_{zpc}). 用 X 射线粉末衍射 (X-ray powder diffraction, XRD) 仪(德国 Bruker D8 Advance) 和傅里叶变换红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱仪(美国 Thermo Fisher Nicolet is5) 分析生物炭的表面晶体和官能团. 用自动比表面积和孔隙分析仪(中国 贝氏德 3H-2000PS2) 以 BET- N_2 法测定生物炭比表面积与孔隙结构. 用扫描电子显微镜(日本 Hitachi X650) 测定生物炭样品表面形态结构.

2 结果与讨论

2.1 生物炭产率及理化性质

2.1.1 生物炭产率、等电点及元素含量

6 种生物炭的产率、等电点和元素含量等理化性质见表 1. 不同粒径芦苇颗粒制备的 BC 和 MBC 的产率分别为 $29.8\% \sim 32.4\%$ 和 $35.6\% \sim 40.4\%$, 均

表现为随生物质粒径增大, 生物炭产率提高, 与文献^[9, 11]的研究结果一致. 生物质粒径为热解过程中热传递的限制性因素, 生物质粒径越大, 受热传递的影响越大. 当大粒径的颗粒从外面被加热时, 颗粒表面的加热速率远大于颗粒中心的加热速率. 生物质粒径较小时, 热解过程主要受反应动力学控制, 热解较为彻底, 氮气的流动带出了生物质中大量的可燃气体和生物油等物质, 使其产率下降^[8, 19]. 此外, MBC 产率高于 BC, 是因为 MgCl_2 会阻碍热解过程中焦油和挥发性化合物的产生, 并且高温会破坏 MgCl_2 水合物的结构, 形成羟基氯化镁 (MgOHCl), 将其进一步分解为 MgO 负载在生物炭上^[20].

生物质粒径对 BC 和 MBC 等电点 (pH_{zpc}) 影响较小, 不同粒径芦苇颗粒制备的 BC 和 MBC 等电点分别为 $9.1 \sim 9.5$ 和 $10.6 \sim 10.9$. MBC 等电点高于同等粒径芦苇颗粒制备的 BC, 这是由于 MBC 上负载的 MgO 具有较高的 pH_{zpc} (12.0)^[5].

3 种 BC 的 H/C、O/C 和 (O+N)/C 量比差异较小, 而 MBC-M 的 H/C、O/C 和 (O+N)/C 量比分别为 0.55 、 0.19 和 0.20 , 高于 MBC-L (0.50 、 0.16 和 0.17) 和 MBC-S (0.44 、 0.11 和 0.12), 表明 MBC-M 含有最多的未分解有机物、含氧官能团和极性官能团, 芳香化程度最低而极性和亲水性最高, 对水体中极性的磷酸盐亲和力高. MBC-S 碳化程度最高, 极性和亲水性最低, 具有最高的稳定性^[21]. 3 种 MBC 中 Mg 元素质量分数为 $17.02\% \sim 18.27\%$, 远高于 BC 中 Mg 元素含量, 随生物质粒径增加, MBC 中 Mg 元素含量略有降低, 但最大差别仅为 1.25% . Abbas 等^[11]的研究发现稻壳生物炭中 O/C、H/C 和 (O+N)/C 量比随生物质粒径 ($0.074 \sim 2.0 \text{ mm}$) 增大而增大, Manyà 等^[9]的研究发现生物质粒径 ($0.2 \sim 3.0 \text{ mm}$) 对葡萄藤生物炭 H/C 和 O/C 量比无明显影响, 本实验中芦苇生物质粒径对 BC 的 H/C、O/C 和 (O+N)/C 量比无明显影响的结果与后者一致. 将芦苇用 MgCl_2 溶液处理后, MgCl_2 对不同粒径芦苇颗粒的热解过程造成不同影响, 使制成的生物炭的有机元素组成发生变化.

表 1 生物炭基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the biochars

生物炭	生物质粒径 /mm	产率 /%	pH_{zpc}	灰分含量 /%	元素含量/%					元素量比		
					C	H	N	O	Mg	H/C	O/C	(O+N)/C
BC-S	0~0.5	29.8	9.5	10.11	77.39	2.39	0.99	9.12	0.10	0.37	0.09	0.10
BC-M	1~2	31.4	9.4	8.69	78.14	2.48	1.09	9.60	0.11	0.38	0.09	0.10
BC-L	6~8	32.4	9.1	8.49	78.20	2.44	1.08	9.79	0.11	0.37	0.09	0.11
MBC-S	0~0.5	35.6	10.6	34.95	54.70	2.02	0.53	7.80	18.27	0.44	0.11	0.12
MBC-M	1~2	37.2	10.9	33.17	51.08	2.34	0.45	12.96	17.80	0.55	0.19	0.20
MBC-L	6~8	40.4	10.9	32.29	53.53	2.23	0.56	11.39	17.02	0.50	0.16	0.17

2.1.2 表面官能团

6 种生物炭的 FTIR 图谱中吸收峰位置基本一致(图 1), 它们表面含有同类官能团, 分别为羟基—OH(吸收峰 $3\,440 \sim 3\,380\text{ cm}^{-1}$)^[22]、—CH₂(吸收峰 $2\,970 \sim 2\,880\text{ cm}^{-1}$)、C=C(吸收峰 $1\,580\text{ cm}^{-1}$)^[23]、C—O—C(吸收峰 $1\,160 \sim 1\,040\text{ cm}^{-1}$)^[24]和 C—H 键(吸收峰 $875 \sim 617\text{ cm}^{-1}$)^[25]。

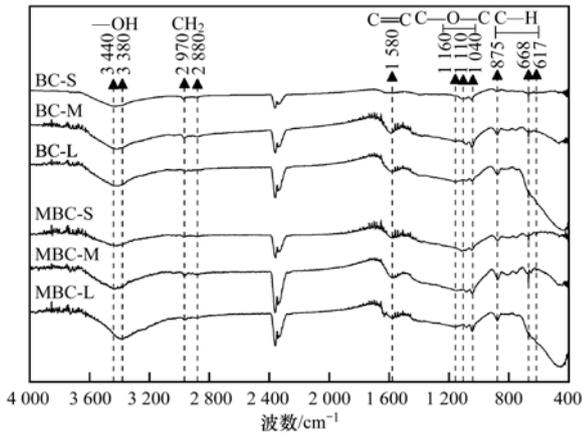


图 1 生物炭 FTIR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of the biochars

对比 3 种 BC 的吸收峰的强弱, 在 $3\,440 \sim 3\,380$ 、 $1\,580$ 和 875 cm^{-1} 处, BC-M 和 BC-L 吸收峰强于 BC-S; 在 $1\,110$ 和 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处, BC-M 吸收峰强于 BC-L 和 BC-S, 表明 BC-S 表面含有最少的—OH、C=C、C—O—C 和 C—H 官能团, 而 BC-M 和 BC-L 表面这些官能团的含量差别较小。Abbas 等^[11]的研究也发现粒径最小($<0.074\text{ mm}$)的稻壳颗粒制备的生物炭比粒径更大($0.074 \sim 2.0\text{ mm}$)的稻壳颗粒制备的生物炭含有更少—OH 和 C—O—C 官能团。对 3 种 MBC 而言, 除在 $3\,440 \sim 3\,380\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度随生物质粒径增大明显升高以外, MBC-M 各处吸收峰强度最高, 表明随生物质粒径增大, MBC

中—OH 数量增多, 而 MBC-M 含有最多的 CH₂、C=C、C—O—C 和 C—H 官能团, 与 H/C、O/C 和 (O+N)/C 量比分析结果一致。

2.1.3 表面晶体组成

3 种 BC 表面均存在 KCl 和 SiO₂ 晶体(图 2), MBC 表面除这两种晶体外, 还存在 MgO 晶体, 证实改性剂 MgCl₂ 热解转化为 MgO 负载在生物炭上。对 BC 和 MBC 而言, 不同粒径芦苇颗粒制备的生物炭表面晶体类型相同, 生物质粒径对其表面晶体类型无影响。BC-S 的 XRD 图谱中 KCl 衍射峰强度低于 BC-M 和 BC-L, 说明 BC-S 表面 KCl 晶体结晶度较低^[25], 3 种 MBC 不存在这一现象。

2.1.4 比表面积与孔隙结构

3 种 BC 的比表面积(S_{BET})和总孔容(V_{pore})很小(表 2), 孔隙以中孔($2 \sim 50\text{ nm}$)和大孔($>50\text{ nm}$)为主, 平均孔径(D_{pore}) $38.6 \sim 99.0\text{ nm}$ 。随生物质粒径增大, BC 的比表面积和总孔容减小, 平均孔径增大。这与小颗粒热解更彻底、在碳骨架上形成更多的孔隙有关^[10,11]。

3 种 MBC 比表面积和总孔容增加到 $103.71 \sim 135.40\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.13 \sim 0.18\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, MBC-M 比表面积和总孔容比其他两种 MBC 略小(10.8%~28.6%)。3 种 MBC 孔隙以微孔($<2\text{ nm}$)和中孔为主, 平均孔径 $4.4 \sim 5.4\text{ nm}$ 。MBC-L 微孔数量最多, 微孔比表面积(S_{mic})和微孔孔容(V_{mic})最大。随生物质粒径增大, MBC 中微孔比表面积在总比表面积中的比例从 86.7% 升高到 95.8%, 微孔孔容在总孔容中的比例从 34.0% 升高到 44.7%, MBC 中微孔比例增加, 平均孔径减小。

扫描电镜照片显示(图 3), 3 种 BC 表面光滑, 3 种 MBC 表面粗糙, 表面和孔洞中有大量粉状和块状颗粒物, 为负载的 MgO 晶体。BC-L 和 MBC-L 保

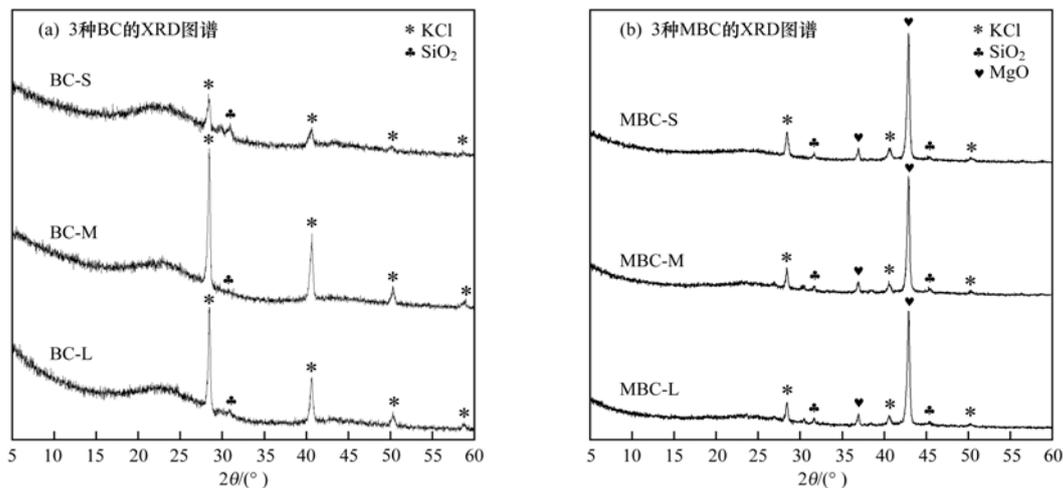


图 2 生物炭 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of the biochars

表 2 生物炭比表面积、孔容与平均孔径

Table 2 Surface area, pore volume and average pore diameter of the biochars

生物炭	生物质粒径 /mm	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{mic} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{pore} / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	V_{mic} / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	D_{pore} /nm
BC-S	0 ~ 0.5	1.59	1.59	0.02	0	49.6
BC-M	1 ~ 2	1.27	1.08	0.01	0	38.6
BC-L	6 ~ 8	0.40	0.40	0.01	0	99.0
MBC-S	0 ~ 0.5	135.40	117.38	0.18	0.06	5.4
MBC-M	1 ~ 2	103.71	97.93	0.13	0.05	5.0
MBC-L	6 ~ 8	132.40	126.77	0.15	0.07	4.4

留了较完整的芦苇细胞结构特征,孔隙结构整齐,孔道规则有序,表面孔隙无阻塞和变形现象,这些孔隙直径在 1 ~ 10 μm 之间^[10]. BC-M 和 MBC-M 次之,而 BC-S 和 MBC-S 孔隙规则度最差,芦苇秆细胞结构被严重破坏,表面孔隙被阻塞或产生变形. 热解之前制

备不同粒径的生物质颗粒时,较小粒径的生物质受到粉碎机的剪切作用更强,表面结构强度更低,且细颗粒间热解过程中相互接触作用也更强,可能由于上述原因,粒径较小的生物质热解而成的生物炭更不易保留生物质本身的细胞结构,孔隙结构不规则^[26].

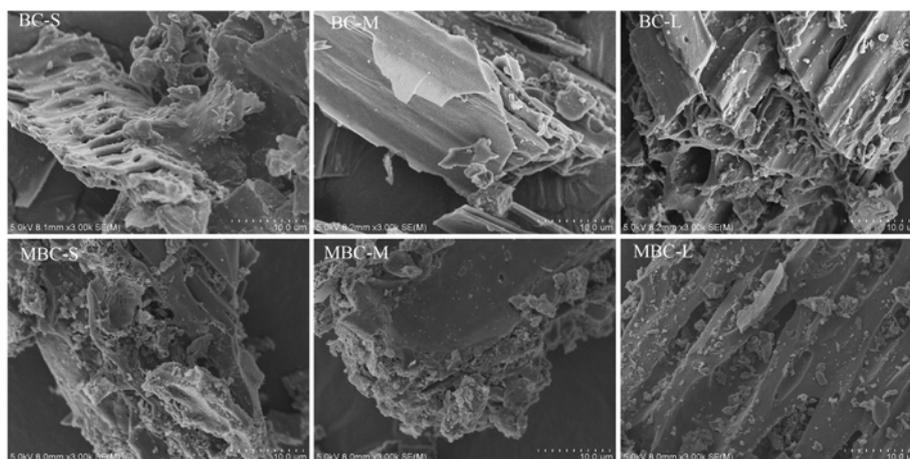


图 3 生物炭表面扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photos of the biochar surface

上述分析表明 MBC-L 中形成了多层次、规则的和连通性好的孔隙结构,包括表面开口的源于生物质本身细胞壁的直径在 1 ~ 10 μm 的大孔,以及细胞壁上热解而成的^[27]及负载的 MgO 颗粒提供的^[28]丰富的微孔和中孔. 这样的结构利于磷酸根离子顺利通过大孔扩散进入生物炭内部,与微孔和 MgO 等活性点位接触而被吸附. MBC-S 和 MBC-M 微孔数量小于 MBC-L,且大孔的表面开口被阻塞或产生变形,孔隙结构与 MBC-L 相比较不规则,孔隙间连通性可能受损,对磷酸根离子在 MBC 颗粒内的传质扩散造成不利影响^[29,30].

2.2 对溶液中磷的吸附动力学和等温线

2.2.1 吸附动力学

6 种生物炭的吸附动力学曲线见图 4. 3 种 BC 向溶液中释放磷或仅能吸附少量的磷. 3 种 MBC 的磷吸附量均在 8 h 左右达到平衡,平衡吸附量为 9.64 ~ 10.23 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相差不大,溶液中磷的去除率

为 99.6% ~ 99.7%. 然而,生物质粒径越大,制备的 MBC 对磷的吸附越迅速,在实验最初 2 h 内, MBC-S、MBC-M 和 MBC-L 磷吸附量分别达到平衡吸附量的 15.4%、25.8% 和 80.8%.

模型拟合结果显示(表 3),4 种模型中,准一级和 n 级动力学模型对 3 种 MBC 吸附 PO_4^{3-} -P 的动力学数据拟合最好, R^2 (0.840 ~ 0.931) 大于准二级 (0.785 ~ 0.858) 和 Elovich (0.605 ~ 0.758) 模型,平衡吸附量 Q_e (9.68 ~ 10.45 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 与实测值 (9.64 ~ 10.23 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 接近. 这表明 MBC 吸附 PO_4^{3-} -P 的过程受物理和化学吸附共同控制,物理吸附更为重要^[13,31]. MBC-S、MBC-M 和 MBC-L 准一级动力学模型速率常数 (k_1) 分别为 0.18、0.28 和 0.66, n 级动力学模型速率常数 (k_n) 分别为 0.21、0.30 和 0.67,模拟结果也反映出 MBC 对溶液中 PO_4^{3-} -P 的吸附速率随生物质粒径增大而增大.

溶液中磷酸根离子被 MBC 吸附的过程包括磷酸根离子扩散通过 MBC 表面液膜到达 MBC 表面、

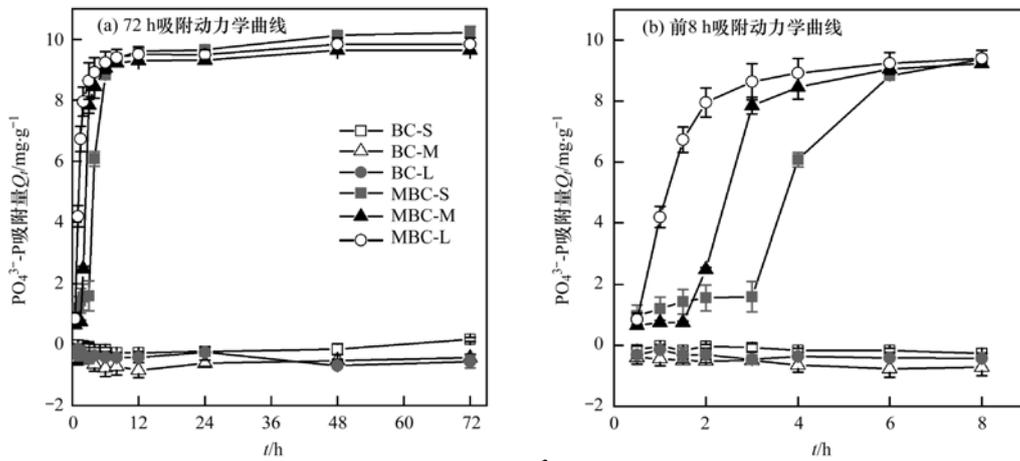


图 4 生物炭吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 动力学曲线

Fig. 4 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ adsorption kinetic curves of the biochars

表 3 动力学模型拟合参数

Table 3 Parameters for fitting the experimental data with adsorption kinetic models

MBC 生物质 粒径/mm	Q_e 实测值	准一级动力学模型			准二级动力学模型			n 级动力学模型				Elovich 模型		
		Q_e	k_1	R^2	Q_e	$k_2 \times 10^{-3}$	R^2	Q_e	k_n	n	R^2	α	β	R^2
0 ~ 0.5	10.23	10.45	0.18	0.893	11.99	20	0.843	10.40	0.21	0.92	0.886	3.77	0.39	0.758
1 ~ 2	9.64	9.89	0.28	0.852	11.10	30	0.785	9.93	0.30	0.95	0.840	7.46	0.47	0.651
6 ~ 8	9.84	9.68	0.66	0.931	10.52	0.09	0.858	9.70	0.67	0.98	0.924	67.51	0.71	0.605

在 MBC 内部孔隙中扩散到达活性吸附点位及与活性点位相互作用 3 个阶段^[32]。3 种 MBC 对磷的吸附速率随生物质粒径增大而增大,可能是因为较大粒径芦苇颗粒制备的 MBC 具有较优的孔隙结构,孔隙连通性较好,利于磷酸根离子在生物炭内部孔隙的扩散。为验证颗粒内扩散机制对 3 种 MBC 磷吸附速率的影响,将动力学数据用颗粒内扩散模型[式(5)]进行拟合(图 5)。模型对 MBC-L 磷吸附数据拟合度不好,表明其磷吸附速率不受颗粒内扩散速率限制。模型能很好地拟合 MBC-S 最初 2 h($t^{0.5}$ 为 0.7 ~ 1.4 $\text{h}^{0.5}$)以及 MBC-M 最初 1.5 h($t^{0.5}$ 为 0.7 ~ 1.2 $\text{h}^{0.5}$)内磷吸附数据, R^2 分别为 0.996 和 0.813,截距

(0.36 ~ 0.52 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 接近于零,说明颗粒内扩散速率限制了 MBC-S 和 MBC-M 实验初始阶段的磷吸附速率^[33]。受 MBC-S 和 MBC-M 孔隙结构影响,磷酸根离子在这两种生物炭颗粒内部扩散较慢,限制了它们对磷的吸附速率。

2.2.2 吸附等温线

随溶液中初始磷质量浓度的增加,3 种 BC 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量波动增加,最大吸附量为 15.79 ~ 17.90 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,相差不大(图 6),3 种 MBC 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量先增大后达到平衡,最大吸附量为 249.05 ~ 254.72 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,差别很小,是 3 种 BC 最大吸附量的 13.9 ~ 16.1 倍。此结果表明,生物质粒径对 BC 和 MBC 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 最大吸附量(吸附能力)无明显

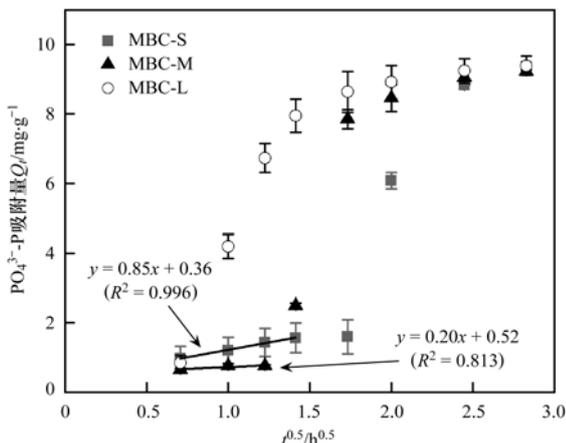


图 5 MBC 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 动力学数据颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of the $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ adsorption kinetic data of MBC with the intra-particle diffusion model

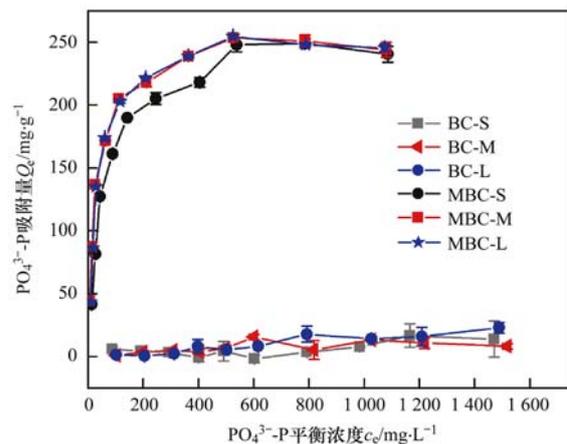


图 6 生物炭吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 等温线

Fig. 6 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ adsorption isotherms of the biochars

影响。

模型拟合结果显示(表4), Langmuir 和 Langmuir-Freundlich 模型对3种MBC磷吸附数据拟合最好, R^2 为 0.983 ~ 0.988, 计算出的 MBC-S、MBC-M 和 MBC-L 的最大吸附量(分别为 255.29 ~ 259.19、256.12 ~ 256.49 和 252.58 ~ 259.95

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 与实测值(分别为 249.05、253.47 和 254.72 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 基本一致,说明3种MBC吸附溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的过程属于单分子层和多分子层吸附混合过程,以单分子层吸附为主^[17,27]。3种MBC的热力学常数(K_L 和 K) 差别较小,也表明生物质粒径对MBC吸附能力影响不大。

表4 吸附等温线模型拟合参数

Table 4 Parameters for fitting the experimental data with the adsorption isotherm models

MBC 生物质 粒径/mm	Q_m 实测值	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型			Langmuir-Freundlich 等温吸附模型				Temkin 等温吸附模型		
		K_L	Q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K	Q_m	$1/n$	R^2	A	b	R^2
0 ~ 0.5	249.05	0.02	259.19	0.985	45.07	0.26	0.864	0.02	255.29	1.06	0.983	0.27	52.45	0.952
1 ~ 2	253.47	0.04	256.12	0.988	63.78	0.21	0.839	0.04	256.49	0.99	0.986	0.77	60.68	0.933
6 ~ 8	254.72	0.03	259.95	0.987	61.10	0.22	0.817	0.02	252.58	0.87	0.988	0.59	57.77	0.916

MBC 上负载的 MgO 颗粒是吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的主要活性点位^[5,13], 主要吸附机制包括: 溶液中磷酸根离子与 MgO 解离出的 Mg^{2+} 发生沉淀反应, 生成多种水合磷酸盐沉淀附着在生物炭表面; MgO 在 $\text{pH} < 12.0$ 的溶液中带正电荷, 对磷酸根离子产生静电吸附; MgO 在水中发生羟基化反应, 表面生成许多 -OH 官能团, 与磷酸根离子形成络合物。当溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度和 pH 很高时, 沉淀反应是 MBC 去除溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的主要机制^[33,34]。吸附等温线实验中, 3 种 MBC 达到最大吸附量时的初始磷质量浓度为 1 000 ~ 1 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验结束时溶液 pH 在 8.0 ~ 10.3 之间, 可推测溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 主要通过 MgO 发生沉淀反应而被去除。制备 3 种 MBC 时, 添加了等质量的 MgCl_2 , MgCl_2 热解转化为 MgO 负载在生物炭上, 因此 3 种 MBC 中 MgO 质量基本相同(表1), 对溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的最大吸附量基本无差别。

3 结论

(1) MBC 对溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附速率随生物质粒径增大而增大, 而生物质粒径对 MBC 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 最大吸附量无明显影响。6 ~ 8 mm 芦苇颗粒制备的 MBC 保留了较完整的芦苇细胞壁结构, 且含有丰富的微孔和中孔, 形成多层次、规则的、连通性好的孔隙结构。0 ~ 0.5 mm 和 1 ~ 2 mm 芦苇颗粒制备的 MBC 孔隙结构较差, 孔隙连通性受损, 影响了磷酸根离子在 MBC 内部的扩散速率, 限制了对磷的吸附速率。

(2) 利用人工湿地废弃植物芦苇制备 MBC 用于去除水体中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 时, 将芦苇破碎至 6 ~ 8 mm 即可, 过度破碎会破坏制成的 MBC 的孔隙结构, 减小 MBC 对磷的去除速率。

参考文献:

- [1] Cai R, Wang X, Ji X H, *et al.* Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **187**: 212-219.
- [2] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, **44** (8): 847-907.
- [3] Chen L, Chen X L, Zhou C H, *et al.* Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **156**: 648-659.
- [4] Fang C, Zhang T, Li P, *et al.* Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2014, **11**(9): 9217-9237.
- [5] Yao Y, Gao B, Chen J J, *et al.* Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(15): 8700-8708.
- [6] Yavari S, Malakahmad A, Sapari N B. Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables-a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22** (18): 13824-13841.
- [7] Jung K W, Jeong T U, Kang H J, *et al.* Preparation of modified-biochar from *Laminaria japonica*: simultaneous optimization of aluminum electrode-based electro-modification and pyrolysis processes and its application for phosphate removal[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **214**: 548-557.
- [8] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, **72**(2): 243-248.
- [9] Manyà J J, Ortigosa M A, Laguarda S, *et al.* Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar[J]. *Fuel*, 2014, **133**: 163-172.
- [10] Sun H, Hockaday W C, Masiello C A, *et al.* Multiple controls on the chemical and physical structure of biochars[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(9): 3587-3597.
- [11] Abbas Q, Liu G J, Yousaf B, *et al.* Contrasting effects of operating conditions and biomass particle size on bulk characteristics and surface chemistry of rice husk derived-biochars

- [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, **134**: 281-292.
- [12] Hodgson E, Lewys-James A, Ravella S R, *et al.* Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks [J]. Bioresource Technology, 2016, **214**: 574-581.
- [13] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 501-507.
- [14] Yao Y, Gao B, Fang J, *et al.* Characterization and environmental applications of clay-biochar composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **242**: 136-143.
- [15] Lalley J, Han C, Li X, *et al.* Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **284**: 1386-1396.
- [16] ASTM D1762-84, Standard test method for chemical analysis of wood charcoal[S].
- [17] Ai L H, Zhang C Y, Liao F, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **198**: 282-290.
- [18] Yin Q Q, Wang R K, Zhao Z H. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **176**: 230-240.
- [19] 罗思义, 肖波, 胡智泉, 等. 粒径对生物质催化气化特性的影响[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2009, **37**(9): 122-125.
- Luo S Y, Xiao B, Hu Z Q, *et al.* Influence of particle size on catalytic steam gasification of biomass [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2009, **37**(9): 122-125.
- [20] 鄧蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 等. NH_4^+ 对镁改性生物炭除磷效果的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 669-676.
- Zhi M M, Wang P F, Hou Z Y, *et al.* Effect of nitrogen on magnesium modified biochar adsorption to phosphorus [J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 669-676.
- [21] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, *et al.* Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(17): 4649-4655.
- [22] Jung K W, Jeong T U, Hwang M J, *et al.* Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl_2 as electrolyte [J]. Bioresource Technology, 2015, **198**: 603-610.
- [23] Xie S F, Han X G, Kuang Q, *et al.* Intense and wavelength-tunable photoluminescence from surface functionalized MgO nanocrystal clusters [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**(20): 7263-7268.
- [24] Chen Q C, Qin J L, Cheng Z W, *et al.* Synthesis of a stable magnesium-impregnated biochar and its reduction of phosphorus leaching from soil [J]. Chemosphere, 2018, **199**: 402-408.
- [25] Gai X P, Wang H Y, Liu J, *et al.* Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate [J]. PLoS One, 2014, **9**(12), doi: 10.1371/journal.pone.0113888.
- [26] 陈奎, 胡小芳. 生物质热解条件对生物炭吸附性能的影响 [J]. 材料导报, 2012, **26**(2): 94-96, 105.
- Chen K, Hu X F. Effect of the biomass pyrolysis conditions on the adsorption properties of biological coke [J]. Materials Review, 2012, **26**(2): 94-96, 105.
- [27] Yin Q Q, Ren H P, Wang R K, *et al.* Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: influence of Al content [J]. Science of the Total Environment, 2018, **631-632**: 895-903.
- [28] Zhang M, Gao B, Yao Y, *et al.* Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **210**: 26-32.
- [29] Hong M, Yu L Y, Wang Y D, *et al.* Heavy metal adsorption with zeolites: the role of hierarchical pore architecture [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **359**: 363-372.
- [30] Mitchell S, Pinar A B, Kevin J, *et al.* Structural analysis of hierarchically organized zeolites [J]. Nature Communications, 2015, **6**, doi: 10.1038/ncomms9633.
- [31] 孙婷婷, 高菲, 林莉, 等. 复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能 [J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 784-791.
- Sun T T, Gao F, Lin L, *et al.* Adsorption of low-concentration phosphorus from water by composite metal modified biochar [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 784-791.
- [32] Cui X Q, Hao H L, Zhang C K, *et al.* Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars [J]. Science of the Total Environment, 2016, **539**: 566-575.
- [33] Cui X Q, Dai X, Khan K Y, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata* [J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 1123-1132.
- [34] Haddad K, Jellali S, Jeguirim M, *et al.* Investigations on phosphorus recovery from aqueous solutions by biochars derived from magnesium-pretreated cypress sawdust [J]. Journal of Environmental Management, 2018, **216**: 305-314.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)